

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

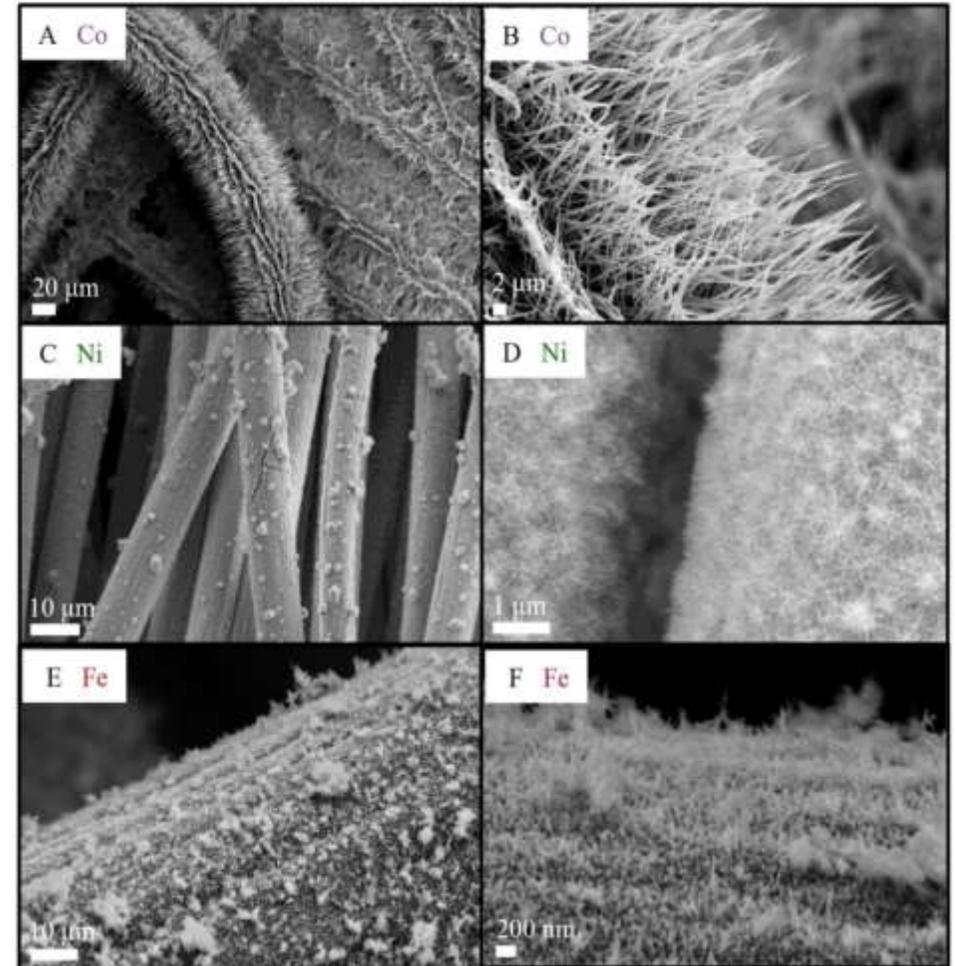
Laurea in Scienza dei Materiali

Sviluppo di nuovi elettrocatalizzatori per elettrolisi di acqua

Diego Rampazzo

Relatore: Prof. Glisenti
Docente tutor: Dr. Cattelan

1. Idrogeno verde
2. Elettrolisi in ambiente alcalino
3. LDH(Layer Double Hydroxide)
4. Fosfuri



Caratteristiche generali

- Infiammabile, inodore, incolore
- Punto liquefazione a 20,28 K e pressione ambiente
- Alta densità gravimetrica → alta energia per kg
- Elemento più abbondante nell'universo
- Densità allo stato gassoso di 0,0899 kg/m³

Usi

- Combustibile in fuel cell
- Energy storage

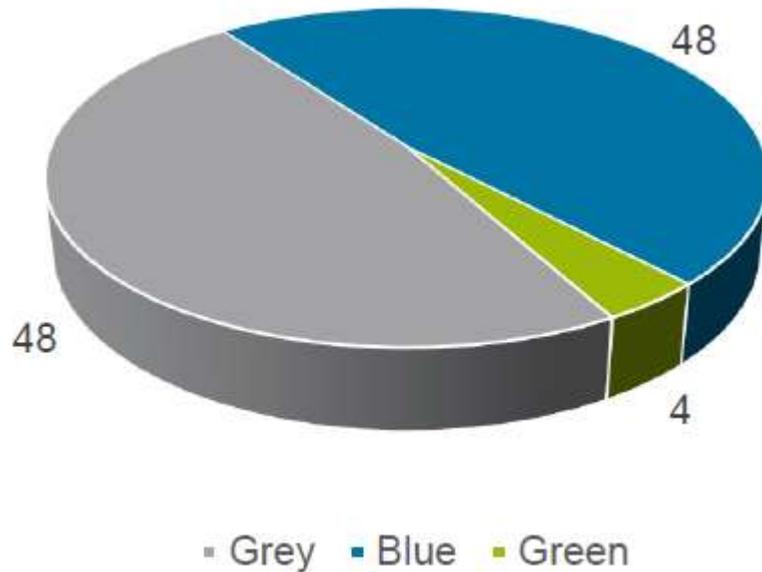
Svantaggi

- Bassa densità volumetrica
- Difficoltà nello storage
- Alti costi produzione

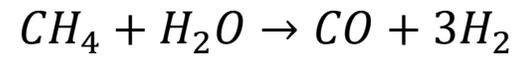


Costi e produzione di idrogeno

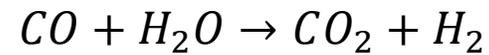
1. Grey hydrogen: 1,5 €/kg
2. Blue hydrogen: 2,5 €/kg
3. Green hydrogen: 4,5 €/kg



Grey/Blue hydrogen:

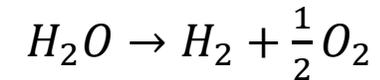


SR= Steam reforming

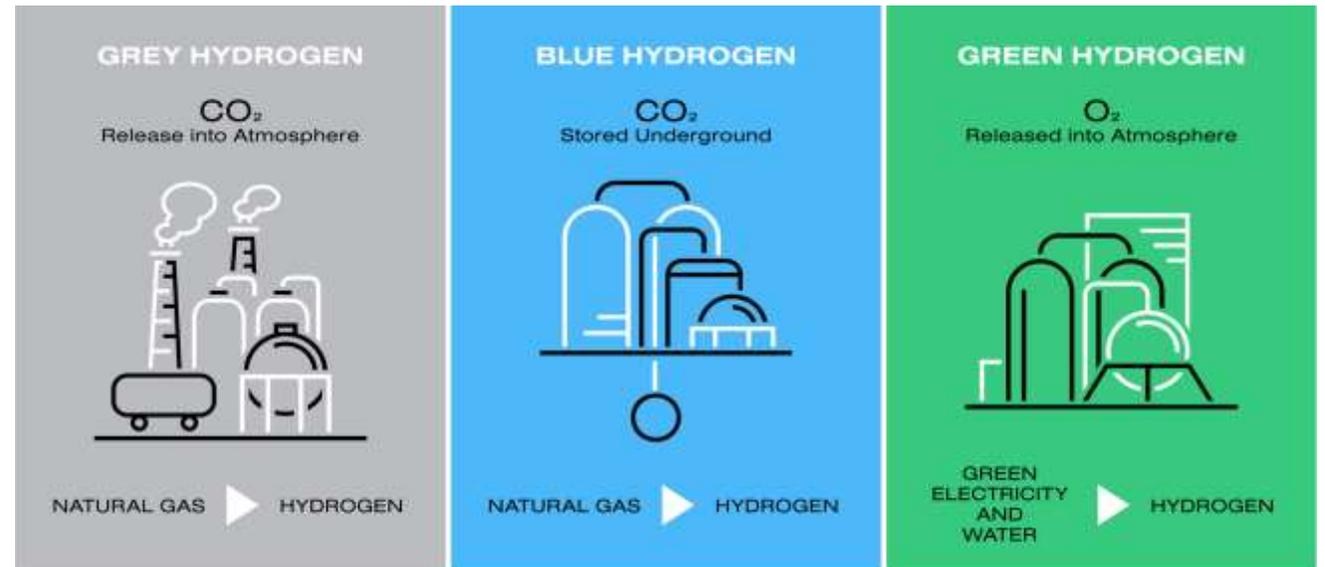


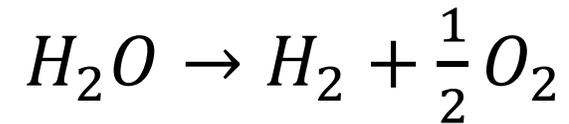
WGSR= Water-gas shift reaction

Green hydrogen:

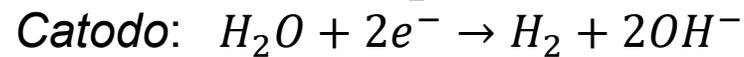
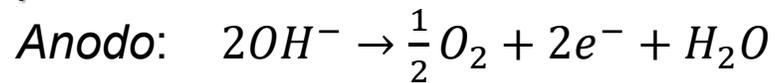


Idrolisi





pH=14



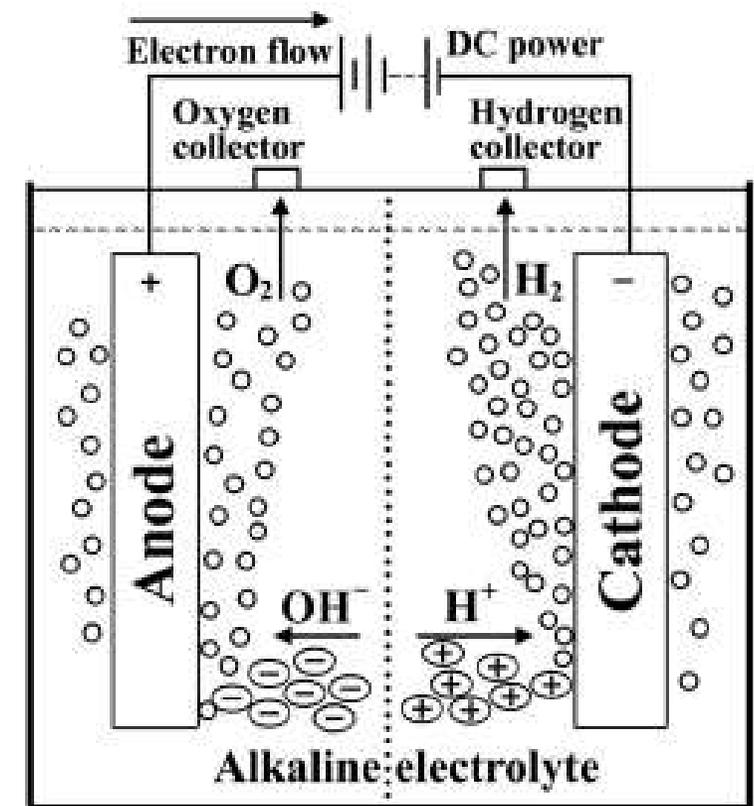
$$E^0 = +0,40 V$$

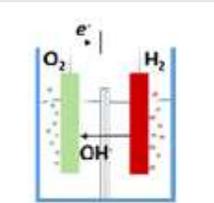
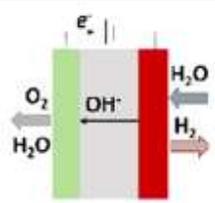
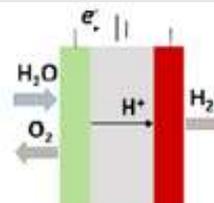
$$E^0 = -0,83 V$$

$$E_{cell}^0 = +1,23 V$$

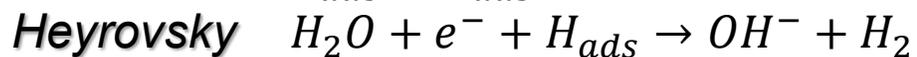
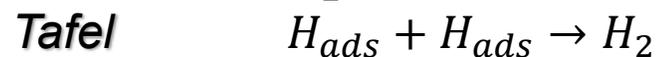
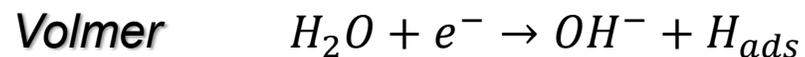
Aspetti da migliorare

- Efficienza energetica
- Costi operativi e d'installazione
- Sicurezza
- Durata del dispositivo

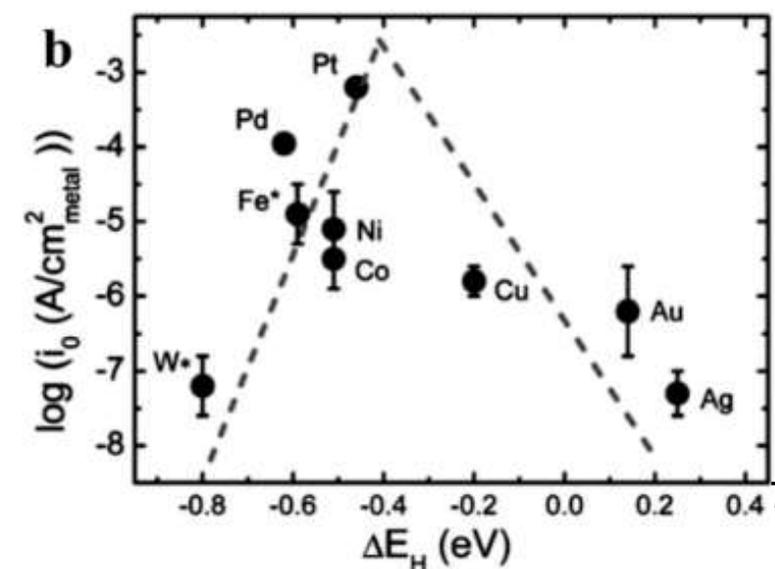
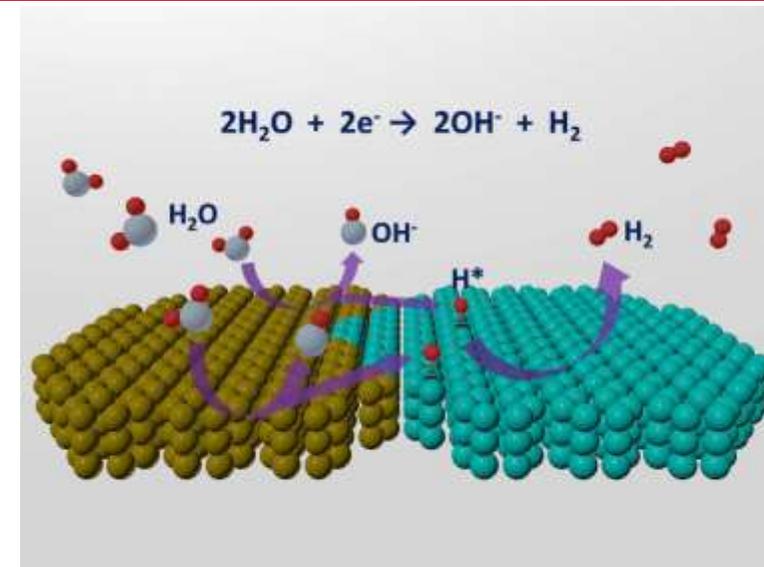


	Alcaline		Scambio protonico
Sistema	Elettrolita liquido	Membrana	Membrana
Catodo	Ni, Ni-Fe, Ni-Fe-Co	Ni, Ni-Fe, Ni-Fe-Co	Pt
Anodo	Ossidi di Ni, Co, Fe e leghe	Ossidi di Ni, Co, Fe e leghe	IrO ₂ , RuO ₂
Vantaggi	Costo limitato, stabile, tecnologia consolidata, utilizzo di catalizzatori non nobili resistenti in condizioni alcaline	Combinazione di elettrolisi alcalina e PEM	Zero gap tra anodo e catodo, compatta, elevata purezza idrogeno , alte correnti per cm ² , attivazione veloce, alte efficienze
Svantaggi	Elettrodi lontani, cinetiche lente permeazione gas, bassa corrente per cm ²	Poca conducibilità degli ioni OH ⁻ nelle membrane, minore corrente per cm ² rispetto a PEM, tecnologia giovane	Alti costi per metalli nobili, unici a resistere in condizioni acide
Efficienza	55-65%	50-70%	60-70%
Schema			

I processi possono essere Volmer-Tafel o Volmer-Heyrovsky



- Dipende dall'HBE (Hydrogen Binding Energy)
- È fortemente dipendente dal pH, in pH basici è 2-3 ordini di grandezza più lento
- La dissociazione dell'acqua rallenta ulteriormente il processo



La cinetica delle sue reazioni è lenta rendendola lo step limitante dell'elettrolisi, ha un overpotential più elevato e coinvolge più elettroni.

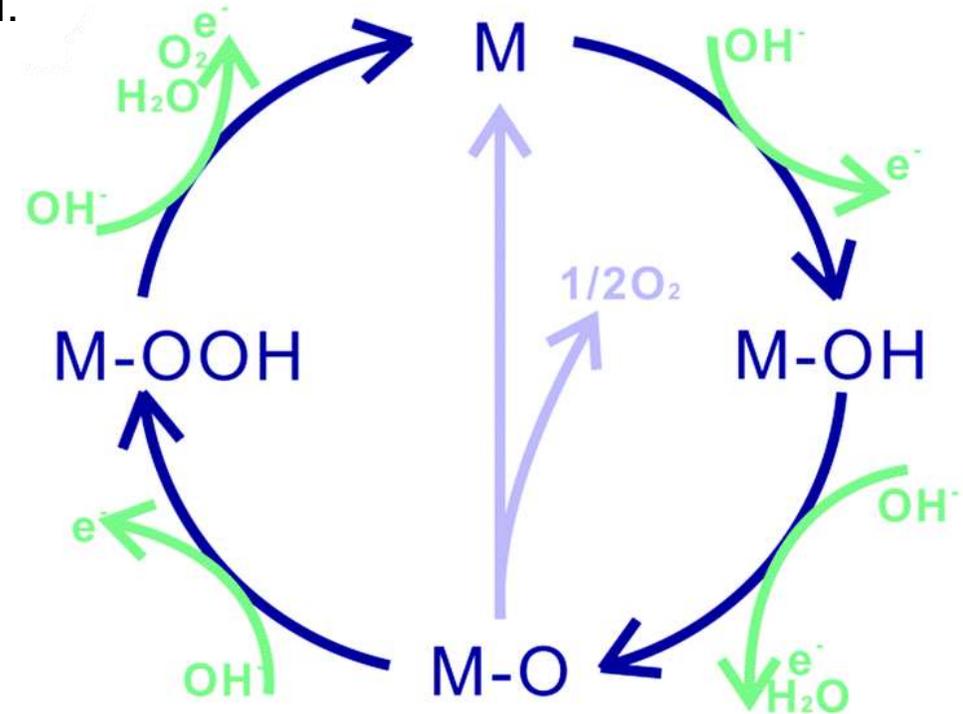
Il meccanismo si può dividere nei seguenti steps:

1. M-OH si forma tramite la reazione con ioni idrossido liberando un elettrone
2. M-OH si trasforma in M-O dopo la rimozione di una coppia protone – elettrone

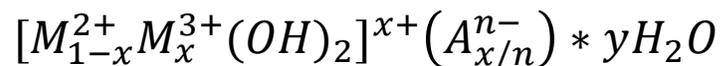
M-O può subire due meccanismi:

1. Due M-O si combinano, creano O_2 e tornano a due siti attivi iniziali
2. M-O diventa M-OOH dopo che ricombina con un idrossile per dare: H_2O , O_2 ed un elettrone tornando al sito attivo iniziale

Il punto critico è l'energia libera tra la formazione di O_{ads} e HO_{ads}



Sono nanomateriali inorganici 2D con la seguente struttura:



Dove:

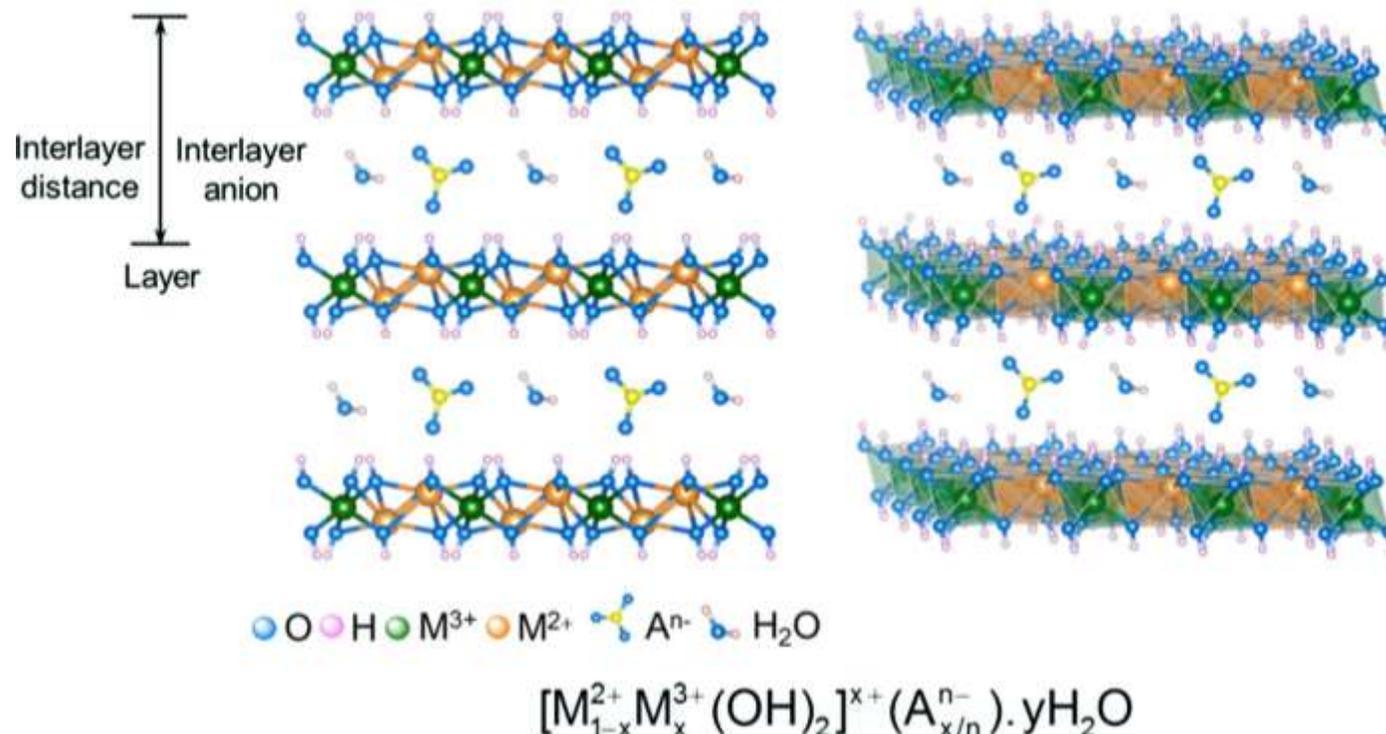
- M^{2+}/M^{3+} sono cationi bi/trivalenti
- A^{n-} sono anioni di diversa carica

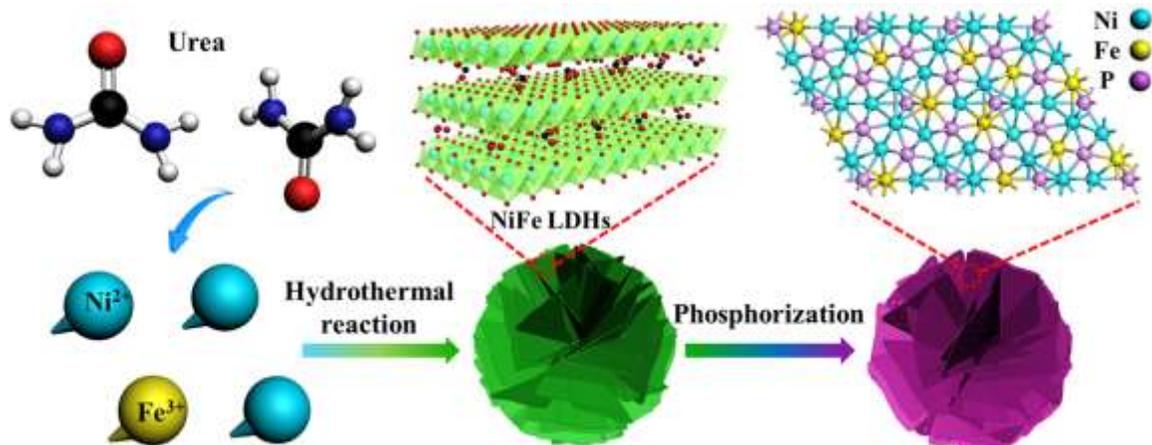
Caratteristiche

- Elettronicamente neutri
- Spessore layer variabile
- Mesoporosi
- Grande area superficiale attiva

Problematiche

- Bassa conducibilità elettrica
- Debole trasporto di massa





Gli LDH più efficienti e meno costosi sono quelli a base di Ni^{2+} e Fe^{3+} .

Procedimento

LDH vengono sintetizzati a partire dai sali dei metalli con acqua e urea tramite sintesi idrotermale.

HER

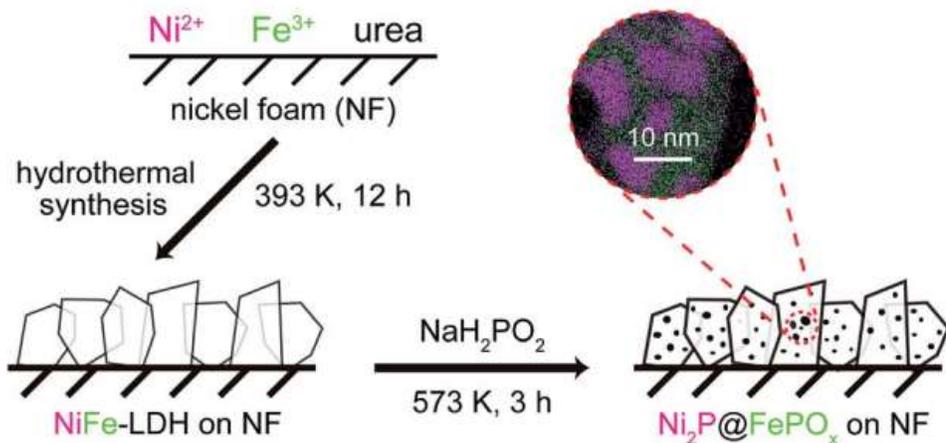
L'ambiente riducente fa sì che si possa usare come substrato un materiale altamente conduttivo e carbonioso come la carbon cloth (CC).

OER

L'ambiente ossidante richiede un substrato conduttivo ma resistente come la Nickel Foam (NF).

LDH → fosfuri

Si usano vari reagenti, ma tipicamente è utilizzato il sodio ipofosfito che si decompone ad alta temperatura (250°C) in fosfina.

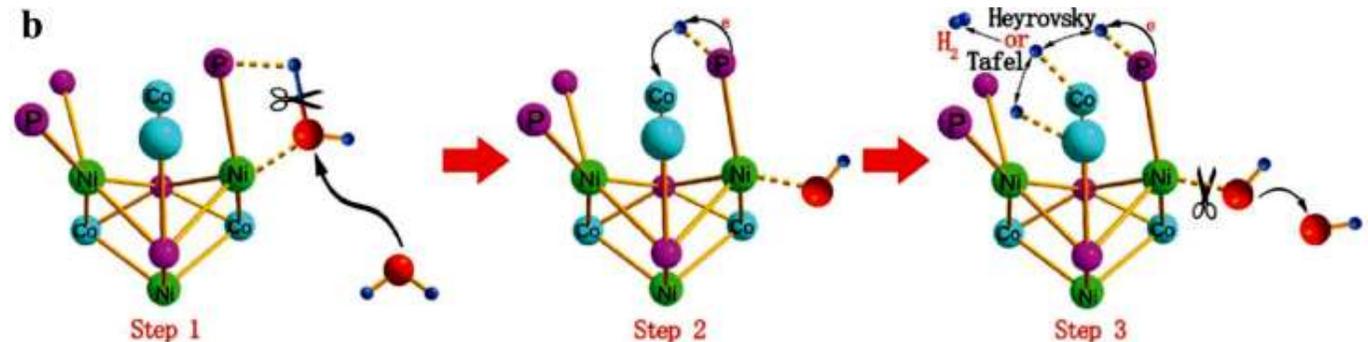


Fosforazione

Passando dagli ossidi tipici degli LDH ai fosfuri la conducibilità elettrica aumenta di molto, i fosfuri di Ni-Fe e Co hanno band gap molto piccoli o trascurabili.

Il fosforo in HER

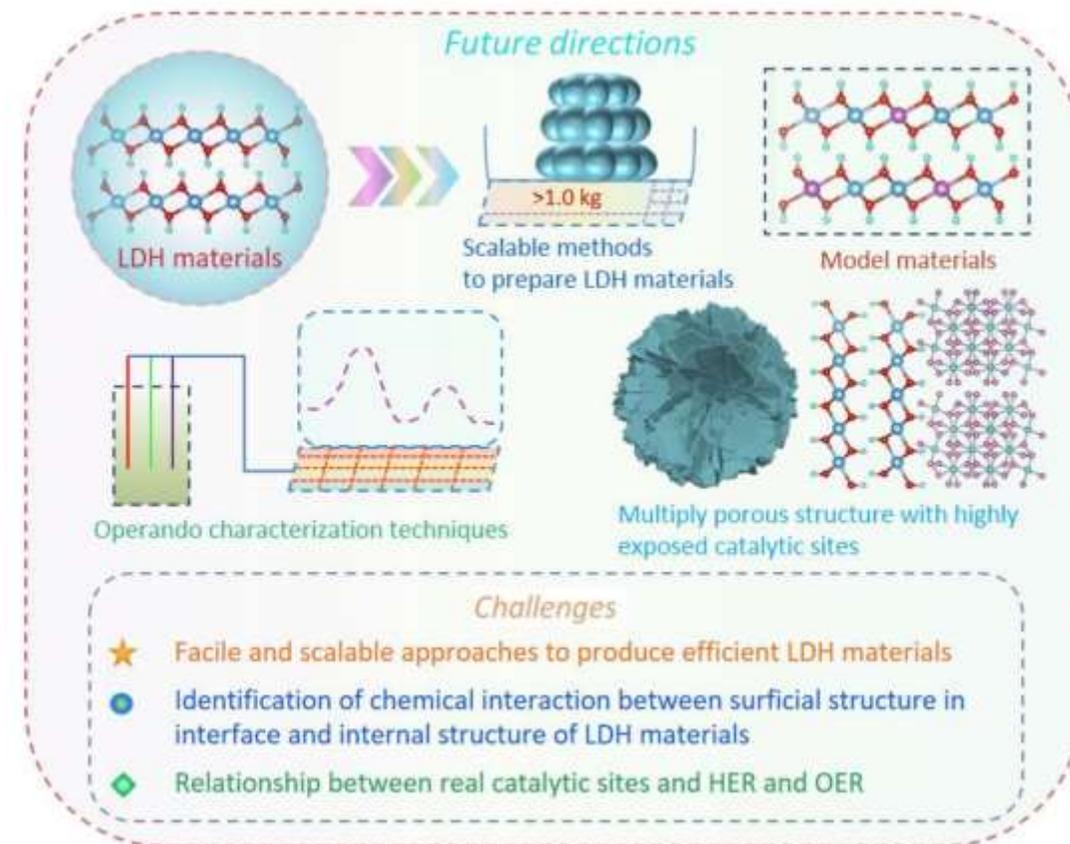
1. Regola la struttura elettronica del metallo stabilizzando l'interazione tra H^* e la superficie metallica
2. Accelera la generazione di idrogeno
3. Facilita la dissociazione dell'acqua



Il fosforo in OER

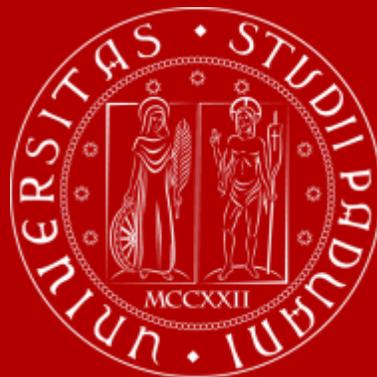
1. Si ha la formazione di eterostrutture con osso-idrossidi in superficie e fosfuri nello strato massivo, dovute all'ossidazione superficiale dei fosfuri a fosfati che vanno in soluzione.
2. La presenza dei fosfuri nel materiale aiuta la reazione per l'aumento della conducibilità elettrica del catalizzatore

- Difficile sintesi in quantità adatte alle **produzioni industriali**.
- Non si conosce ancora bene la funzione e il numero dei siti attivi e le **interazioni** superficiali.
- Sarebbe ottimale poter conoscere come si **evolve la struttura** durante la reazione utilizzando tecniche di caratterizzazione in operando.
- Avere strutture gerarchiche per aumentare la conducibilità ed esporre il maggior numero di siti attivi, velocizzando il **trasporto di reagenti, gas e dissociazione del prodotto**.





1. Mazloomi, K.; Gomes, C. Hydrogen as an Energy Carrier: Prospects and Challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (5), 3024–3033. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.028>.
2. Santos, D. M. F.; Sequeira, C. A. C.; Figueiredo, J. L. Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis. *QUIMICA NOVA* **2013**, *36* (8), 1176–1193. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800017>.
3. Chi, J.; Yu, H. Water Electrolysis Based on Renewable Energy for Hydrogen Production. *Chin. J. Catal.* **2018**, *39* (3), 390–394. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8).
4. Li, Y.; Zhou, L.; Guo, S. Noble Metal-Free Electrocatalytic Materials for Water Splitting in Alkaline Electrolyte. *EnergyChem* **2021**, *3* (2), 100053. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2021.100053>.
5. Karim, A. V.; Hassani, A.; Eghbali, P.; Nidheesh, P. V. Nanostructured Modified Layered Double Hydroxides (LDHs)-Based Catalysts: A Review on Synthesis, Characterization, and Applications in Water Remediation by Advanced Oxidation Processes. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2022**, *26* (1), 100965. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100965>.
6. Zhang, F.-S.; Wang, J.-W.; Luo, J.; Liu, R.-R.; Zhang, Z.-M.; He, C.-T.; Lu, T.-B. Extraction of Nickel from NiFe-LDH into Ni₂P@NiFe Hydroxide as a Bifunctional Electrocatalyst for Efficient Overall Water Splitting. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (5), 1375–1384. <https://doi.org/10.1039/C7SC04569G>.
7. Salvò, D.; Mosconi, D.; Neyman, A.; Bar-Sadan, M.; Calvillo, L.; Granozzi, G.; Cattelan, M.; Agnoli, S. Nanoneedles of Mixed Transition Metal Phosphides as Bifunctional Catalysts for Electrocatalytic Water Splitting in Alkaline Media. *Nanomaterials* **2023**, *13* (4), 683. <https://doi.org/10.3390/nano13040683>.
8. Li, C.; Bao, Y.; Liu, E.; Zhao, B.; Sun, T. Recent Advances of Modified Ni (Co, Fe)-Based LDH 2D Materials for Water Splitting. *Molecules* **2023**, *28* (3), 1475. <https://doi.org/10.3390/molecules28031475>.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

**Si ringrazia il prof. Mattia Cattelan per il supporto
fornito nella stesura di questa tesi.**

Grazie per l'attenzione.